

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-206379

(43)Date of publication of application : 22.07.2003

(51)Int.Cl. C08L 27/16
C08J 7/00
C08L 27/18
C08L 27/20

(21)Application number : 2002-006120

(71)Applicant : NICHIAS CORP

(22)Date of filing : 15.01.2002

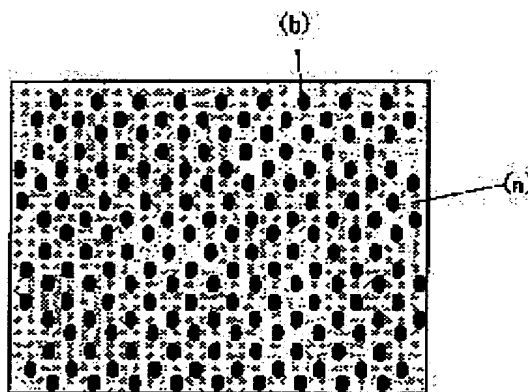
(72)Inventor : MURAKAMI ATSUSHI
HASHIMOTO YOSHIRO

(54) FLUORORUBBER CROSSLINKED MOLDED PRODUCT AND ITS PRODUCTION METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a fluororubber crosslinked molded product which excels in chemical resistance, is light in color, free of a substance to cause wafer contamination, and has appropriate hardness as well.

SOLUTION: A latex of a fluororubber composed of a vinylidene fluoride-propylene hexafluoride copolymer or an ethylene tetrafluoride-propylene hexafluoride-vinylidene fluoride copolymer and having a specific gravity of the polymer component of <1.93 and a latex of a fluoro-resin are mixed, and the resulting mixed latex is coagulated, washed, dried, molded, and thereafter the molded product is crosslinked by irradiation with ionizing radiation to obtain a fluororubber crosslinked molded product composed of a continuous phase of the above fluororubber and a dispersion phase of particles of the fluoro-resin having an average particle diameter of $\leq 1 \mu\text{m}$.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.12.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

This Page Blank (uspto)

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

This Page Blank (uspto)

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2003-206379

(P 2003-206379A)

(43) 公開日 平成15年7月22日 (2003. 7. 22)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 8 L 27/16		C 0 8 L 27/16	4F073
C 0 8 J 7/00	3 0 5	C 0 8 J 7/00	4J002
	C E W		C E W
C 0 8 L 27/18		C 0 8 L 27/18	
27/20		27/20	
審査請求 未請求 請求項の数 7	OL	(全 8 頁)	

(21) 出願番号 特願2002-6120 (P2002-6120)

(22) 出願日 平成14年1月15日 (2002. 1. 15)

(71) 出願人 000110804

ニチアス株式会社

東京都港区芝大門1丁目1番26号

(72) 発明者 村上 淳

静岡県浜松市新都田1-8-1

(72) 発明者 橋本 欣郎

静岡県浜松市新都田1-8-1

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

Fターム(参考) 4F073 AA17 BA15 BA16 BB01 CA41

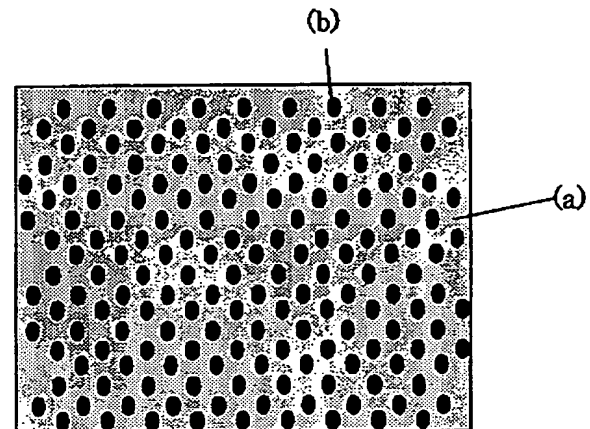
4J002 BD14W BD14X BD15W BD15X BD16W
BD16X GJ02 HA07

(54) 【発明の名称】 ふっ素ゴム架橋成形体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 耐薬品性に優れ、明色で、ウェハー汚染の原因となる物質を含まず、適当な硬さを兼ね備えるふっ素ゴム架橋成形体を提供する

【解決手段】 ふっ化ビニリデン-6ふっ化プロピレン共重合体または4ふっ化エチレン-6ふっ化プロピレン-ふっ化ビニリデン共重合体からなり、かつポリマー成分の比重が1.93未満であるふっ素ゴムのラテックスと、ふっ素樹脂のラテックスとを混合し、得られた混合ラテックスを凝固させ、洗浄、乾燥、成形した後、電離放射線照射によって架橋させ、前記ふっ素ゴムからなる連続相と、平均粒径1 μ m以下のふっ素樹脂粒状物からなる分散相とからなるふっ素ゴム架橋成形体を得る。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ふっ化ビニリデン-6 ふっ化プロピレン共重合体または 4 ふっ化エチレン-6 ふっ化プロピレン-ふっ化ビニリデン共重合体からなり、かつポリマー成分の比重が 1.93 未満であるふっ素ゴムからなる連続相と、平均粒径 1 μ m 以下のふっ素樹脂粒状物からなる分散相とからなり、かつ電離放射線を照射して架橋されていることを特徴とするふっ素ゴム架橋成形体。

【請求項 2】 ふっ素ゴムの比率が 25～99 重量%で、残部がふっ素樹脂粒状物であることを特徴とする請求項 1 記載のふっ素ゴム架橋成形体。

【請求項 3】 ふっ素樹脂が、ポリ 4 ふっ化エチレンまたは比重 1.93 以上の 4 ふっ化エチレン-6 ふっ化プロピレン-ふっ化ビニリデン 3 元共重合体であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のふっ素ゴム架橋成形体。

【請求項 4】 酸素雰囲気中で 600℃ で加熱したときの残渣が 3% 未満であることを特徴とする請求項 1～3 の何れか 1 項に記載のふっ素ゴム架橋成形体。

【請求項 5】 ふっ化ビニリデン-6 ふっ化プロピレン共重合体または 4 ふっ化エチレン-6 ふっ化プロピレン-ふっ化ビニリデン共重合体からなり、かつポリマー成分の比重が 1.93 未満であるふっ素ゴムのラテックスと、ふっ素樹脂のラテックスとを混合し、得られた混合ラテックスを凝固させ、洗浄、乾燥、成形した後、電離放射線照射によって架橋させることを特徴とするふっ素ゴム架橋成形体の製造方法。

【請求項 6】 電離放射線の照射総量が、20 kGy 以上 500 kGy 以下であることを特徴とする請求項 5 に記載のふっ素ゴム架橋成形体の製造方法。

【請求項 7】 ふっ素ゴムのラテックスを固形分で 25～99 重量%、ふっ素樹脂のラテックスを固形分で 75～1 重量%の割合で混合することを特徴とする請求項 5 または 6 に記載のふっ素ゴム架橋成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明はふっ素ゴム架橋成形体に関し、特に半導体製造装置用に好適なふっ素ゴム架橋成形体に関する。

【0002】

【従来の技術】 半導体製造装置に使用される、ゴムリングなどのゴム製のシール材料には、耐薬品性と、外部を汚染しないクリーン性とが求められるため、ふっ素ゴムが多く使用されている。

【0003】 一般にシール材料として使用されるゴムが柔らかすぎる場合は、フランジに挟んだときの面圧が低くなるために十分なシール性が発現せず、しかもハンドリングが困難となり、さらに粘着性があるため、フランジへの粘着によってシール材料の交換が困難となる。また、シール材料として使用されるゴムが硬すぎる場合

は、フランジに挟んだとき、フランジ面の微細な凹凸にゴムが追従できないため、十分なシール性が発現しない。このように、シール材料として使用されるゴムは、適切な硬さに設定する必要がある。

【0004】 そのため、半導体製造装置用に使用されるふっ素ゴムでは、従来では、ふっ素ゴムにカーボンブラックや金属塩、金属酸化物、金属水酸化物および/または珪素化合物からなる無機の充填剤を配合して適切な硬さに調整している。しかし、ふっ素ゴムにカーボンブラックを配合した場合は、ゴムが黒色となってしまうため、半導体製造用のクリーンな環境では敬遠される傾向がある。また、ふっ素ゴムに無機の充填剤を配合した場合は、ウェハー汚染の原因となる金属塩、金属酸化物、金属水酸化物および/または珪素化合物を含む。特に、金属塩、金属酸化物、金属水酸化物および/または珪素化合物が 3% 以上の場合、ウェハー汚染が著しくなるため好ましくない。

【0005】 また、ゴム練りロールなどのオープン型の混合機や加圧ニーダーなどの密閉型混合機で、ゴムと樹脂とを混合してふっ素ゴムと樹脂との複合体を作製し、これをシール材料に用いることも行われている。例えば、特開昭 51-145582 号公報には、ふっ素ゴムとポリふっ化ビニリデンとを密閉型の混合機で熔融混練して機械的強度と熱収縮性とを向上させたふっ素ゴム架橋成形体が記載されている。しかし、ふっ素ゴムとふっ素樹脂とが均一に混合されず、外観が悪いだけでなく、引張り強さも実用レベルに達していない。

【0006】 同様のふっ素ゴムとふっ素樹脂との複合体として、特開 2000-143919 号公報には、過酸化物架橋が可能なふっ素ゴムと過酸化物架橋が可能なふっ素樹脂とをラテックスのままブレンドすることで、耐油性を向上させたふっ素ゴム架橋成形体が記載されている。しかし、このふっ素ゴム架橋成形体では、ふっ素ゴムが過酸化物架橋サイトとしてヨウ素基や臭素基によって変性されており、ヨウ素基や臭素基によって、ふっ素ゴム本来の耐薬品性が損なわれるという問題がある。また、ヨウ素基や臭素基によって着色するため半導体などのクリーンな用途では好ましくない。

【0007】 また、ポリスチレンなどのふっ素樹脂以外の樹脂をふっ素ゴムに配合したゴム架橋成形体は、ふっ素樹脂以外の樹脂は耐薬品性が低く、架橋成形体全体の耐薬品性も低くなることから、このゴム架橋成形体を半導体製造用途で使用するには問題がある。

【0008】 ふっ素ゴムの架橋方法としては過酸化物および/またはポリオールおよび/またはポリアミンの存在下で加熱することによる架橋も知られている。しかし、過酸化物による架橋は前述したヨウ素基や臭素基で変性された架橋サイトによる耐薬品性の低下と着色の問題がある。ポリオールおよび/またはポリアミンによる架橋は、受酸剤として、酸化マグネシウム、水酸化カル

シウムなどの金属酸化物または金属水酸化物または金属塩が必須であり、これら金属物質がウェハー汚染の原因となり好ましくない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】上記のように、従来の技術では、半導体製造用途に好適な要件である、耐薬品性に優れ、明色で、ウェハー汚染の原因となる物質を含まず、適当な硬さを兼ね備えるふっ素ゴム架橋成形体を得ることは困難であった。

【0010】従って、本発明の目的は、従来技術が抱える上記問題を解決し、特に半導体製造用途に好適なふっ素ゴム架橋成形体を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討を行った結果、ふっ素樹脂のラテックスと特定のふっ素ゴムのラテックスとを所定割合にて混合し、電離放射線照射によって架橋することで、半導体製造用途で好適に使用し得るふっ素ゴム架橋成形体を得られた。

【0012】即ち、上記の目的を達成するために、本発明は、ふっ化ビニリデンー6ふっ化プロピレン共重合体または4ふっ化エチレンー6ふっ化プロピレンーふっ化ビニリデン共重合体からなり、かつポリマー成分の比重が1.93未満であるふっ素ゴムからなる連続相と、平均粒径1 μ m以下のふっ素樹脂粒状物からなる分散相とからなり、かつ電離放射線を照射して架橋されていることを特徴とするふっ素ゴム架橋成形体を提供する。

【0013】また、本発明は、ふっ化ビニリデンー6ふっ化プロピレン共重合体または4ふっ化エチレンー6ふっ化プロピレンーふっ化ビニリデン共重合体からなり、かつポリマー成分の比重が1.93未満であるふっ素ゴムのラテックスと、ふっ素樹脂のラテックスとを混合し、得られた混合ラテックスを凝固させ、洗浄、乾燥、成形した後、電離放射線照射によって架橋させることを特徴とするふっ素ゴム架橋成形体の製造方法を提供する。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明に関して詳細に説明する。

【0015】本発明では、出発原料として、それぞれ下記に詳述されるふっ素ゴムのラテックスとふっ素樹脂のラテックスとを用いる。ラテックスは、ミセルの大きさが1 μ m以下、通常、サブミクロンオーダーとなっており、これを液状のまま混合して相互に分散させることにより、均一な分散状態のふっ素ゴム架橋成形体を得ることが出来る。ふっ素ゴムとふっ素樹脂とを一般的な混練機を用いて混合した場合、ゴムと樹脂との均一分散が困難であることから、ふっ素ゴム架橋成形体としたときに良好な物性が発現しないが、本発明のようにふっ素ゴムのラテックスとふっ素樹脂のラテックスとを用いることにより、均一分散が可能になる。

【0016】本発明において、ふっ素ゴムのラテックス

として、ポリマーの化学構造が、ふっ化ビニリデンー6ふっ化プロピレン共重合体または、4ふっ化エチレンー6ふっ化プロピレンーふっ化ビニリデン共重合体であり、ふっ素ゴムのポリマー成分の比重が1.93未満のものを使用できる。また、これらポリマーにパーフルオロアルキルビニルエーテルを共重合させたポリマーを用いても良い。ふっ素ゴムのポリマー成分の比重が1.93以上のものは、硬く、室温においてゴム弾性を示さないため、本発明のふっ素ゴムとしては好ましくない。

【0017】上記したふっ素ゴムのラテックスは、市販のものを使用することが出来る。また、モノマー原料からふっ素ゴムポリマーを乳化重合で合成して得られるふっ素ゴムラテックスを使用しても良い。

【0018】一方、ふっ素樹脂のラテックスとして、例えば、ポリ4ふっ化エチレン、ポリふっ化ビニリデン、エチレンー4ふっ化エチレン共重合体、4ふっ化エチレンー6ふっ化プロピレンーふっ化ビニリデン共重合体、4ふっ化エチレンー6ふっ化プロピレン共重合体、パーフルフルオロアルコキシビニルエーテルー4ふっ化エチレン共重合体等を使用できるが、これらに限定されない。中でも、ポリマー成分の比重が1.93以上の4ふっ化エチレンー6ふっ化プロピレンーふっ化ビニリデン共重合体は、耐薬品性に優れたふっ素ゴム架橋成形体を与える。また、ポリ4ふっ化エチレンも同様に耐薬品性に優れたふっ素ゴム架橋成形体を与える。

【0019】上記したふっ素樹脂のラテックスは、市販のものを使用することが出来る。また、モノマー原料からふっ素樹脂ポリマーを乳化重合で合成して得られるふっ素樹脂ラテックスを使用しても良い。

【0020】本発明のふっ素ゴム架橋成形体を得るには、先ず、上記したふっ素ゴムのラテックスとふっ素樹脂のラテックスとを混合し、これを凝固させる。

【0021】図1は、本発明により得られるふっ素ゴム架橋成形体のマイクロ構造を模式的に示す図であるが、ふっ素ゴム(a)からなる連続相に、ふっ素樹脂からなる粒状物(b)が凝集することなく均一に分散して分散相を形成している。ふっ素ゴムは軟質材料であり、ふっ素樹脂は硬質材料であることから、ふっ素ゴムとふっ素樹脂との配合比率により、得られるふっ素ゴム架橋成形体の硬さを調整することができる。即ち、ふっ素樹脂からなる粒状物(b)の配合比率が小さくなると、粒状物(b)同士の間隔が広がり、ふっ素ゴム架橋成形体は全体として柔らかくなる。一方、ふっ素樹脂からなる粒状物(b)の配合比率が大きくなると、図2に示すように、粒状物(b)同士が凝集して分散相が形成されず、ふっ素ゴム架橋成形体は全体として硬くなる。また、分散相が形成されなくなると、ふっ素ゴム架橋成形体が不均質となり、硬さ以外の物性も劣るようになる。

【0022】そこで、本発明では、何れも固形分換算にて、ふっ素ゴムの配合比率を25~99重量%とし、ふ

つ素樹脂の配合比率を75～1重量%とすることにより、図1に示したような、ふっ素樹脂からなる粒状物(b)が凝集することなく、ふっ素ゴム(a)からなる連続相中に均一に分散したマイクロ構造を維持し、更にこの範囲内で配合比率を調整して適度の硬さを得ることができる。

【0023】例えば、本発明の主用途である半導体製造装置用のシール材料は、JIS K6253デュロメータ硬さタイプA(以下、硬さタイプAとする)で45～95の範囲であることが好ましいとされている。硬さタイプAで45未満のものはハンドリングが困難となり、また粘性があるため、フランジへの粘着によってシール材料の交換が困難となる。また、硬さタイプAで95を超えるものは、フランジ面の微小凹凸に追従できずシール性が低下する。このような硬さも、上記したふっ素ゴムの配合比率が固形分で25～99重量%の範囲内で調整することにより実現できる。特に、ふっ素ゴムの配合比率を45～95重量%、とりわけ60～90重量%とすることにより、優れたシール性能を有するシール材料が得られる。

【0024】尚、ふっ素ゴムのラテックスとふっ素樹脂のラテックスとの混合には各種のミキサーを用いることができ、例えば、プロペラミキサー、タービンミキサー、パドルミキサー、往復回転式ミキサー、パイプラインミキサー、渦巻きポンプ、アンカーミキサー、ゲートミキサー、リボンミキサー、ホモミキサー、超音波ミキサー、高圧式ホモジナイザーなどが挙げられるが、ミキサーはこれらに限定されない。

【0025】また、ふっ素ゴムのラテックスとふっ素樹脂のラテックスとの混合物を凝固させる方法としては、塩析、酸凝固、高分子凝集剤凝固、スチーム凝固、凍結凝固、感熱凝固、溶剤凝固など各種手法を採ることが出来るが、凝固方法はこれらに限定されない。例えば、塩化カルシウム、硫酸アルミニウムで塩析をすればよい。また、これら手法を併用することも可能である。この後、凝固物を洗浄、乾燥して原料ブレンドポリマーを得る。

【0026】得られた原料ブレンドポリマーは、ふっ素ゴムにふっ素樹脂が添加されているふっ素ゴム組成物である。本発明においては、次いで、原料ブレンドポリマーを成形し、電離放射線照射によってふっ素ゴムを架橋させる。

【0027】こうして得られるふっ素ゴム架橋成形体は、上記した適度の硬さを有することに加えて、ふっ素ゴムのみの架橋成形体及びふっ素樹脂のみの架橋成形体と比較して引張り強さなどの物性が良好となる。これは予想されない現象である。

【0028】ふっ素ゴムの架橋方法として、過酸化物および/またはポリオールおよび/またはポリアミンの存在下で加熱する架橋方法も知られている。しかし、過酸

化物による架橋はヨウ素基や臭素基で変性された架橋サイトによる耐薬品性の低下と着色の問題がある。ポリオールおよび/またはポリアミンによる架橋は、受酸剤として、酸化マグネシウム、水酸化カルシウムなどの金属酸化物または金属水酸化物または金属塩が必須であり、これら金属物質がウエハー汚染の原因となり好ましくない。これら金属物質を配合しない場合は、架橋成形時の加熱により膨れが発生し、外観の良好な架橋成形体得られない。

【0029】電離放射線照射による架橋は、ポリオールやポリアミン等の架橋剤や金属酸化物および/または金属塩を配合させなくても架橋が可能で、かつ、架橋成形体は白色または透明なものが得られるため好ましい。尚、電離放射線の種類としては、直接または間接に空気を電離する能力を持つ電磁波または粒子線であれば本発明に適用可能であり、例えばα線、重陽子線、陽子線、ベータ線、中性子線、ガンマ線、エックス線、電子線が挙げられるが、これらに限定されない。本発明においては、特にガンマ線が好適に使用される。ガンマ線は、透過力が高いため凝固物が均一に架橋される。また、ガンマ線を照射する場合は、真空または不活性ガス雰囲気で行うことが好ましい。酸素雰囲気中では、ふっ素ゴムが分解する場合があります、好ましくない。

【0030】また、電離放射線をふっ素ゴムに照射した場合、ふっ素ゴムの架橋と分解とが同時に起こる。そして、照射量が多すぎる場合には分解の方が顕著となり、ふっ素ゴム架橋成形体の物性が低下する。また、照射量が少なすぎる場合には、架橋不足のために耐熱性が低下する。本発明においては、電離放射線の照射総量を好ましくは20kGy以上500kGy以下、よりに好ましくは40kGy以上350kGy以下、さらに好ましくは60kGy以上300kGy以下とする。

【0031】半導体製造用途で使用されるふっ素ゴム架橋成形体は、含有する金属成分は少ないほど良い。ふっ素ゴム架橋成形体を600℃で加熱してポリマー成分を焼き飛ばすと、ふっ素ゴム架橋成形体に含まれている金属が残渣として検出される。本発明では、無機の充填材を含有せず、さらにポリオールまたはポリアミンによる架橋に必須の受酸剤を含有しないため、ふっ素ゴム架橋成形体を600℃で加熱したときの残渣が通常のふっ素ゴム架橋成形体と比較して少なく、半導体製造用途で好適に使用されるものである。本発明では600℃で加熱したときの残渣を、好ましくは3%未満、より好ましくは2%未満、さらに好ましくは1%未満とする。

【0032】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に説明するが、本発明はこれにより何ら制限されるものではない。

【0033】(実施例1) ふっ素ゴムラテックスとして、アウジモント社のテクノフロンTNラテックス(4ふ

つ化エチレン-6ふつ化プロピレン-ふつ化ビニリデン共重合体ラテックス、ポリマー濃度70%、ポリマー比重1.86)を使用した。これをふつ素ゴムラテックス①とする。

【0034】ふつ素樹脂ラテックスとして、住友スリーエム製THV340C(4ふつ化エチレン-6ふつ化プロピレン-ふつ化ビニリデン共重合体、ポリマー濃度50%、ポリマー比重1.97)を使用した。これを、ふつ素樹脂ラテックス①とする。

【0035】そして、ふつ素ゴムラテックス①とふつ素樹脂ラテックス①とを、固形分重量比でふつ素ゴム/ふつ素樹脂=80/20にて合計で300g、1 LのPP製容器に投入し、プロペラミキサーを用いて300rpmで30秒間攪拌してブレンドラテックスを得た。

【0036】次いで、ブレンドラテックス200gを80℃の10%硫酸500gの中に投入して凝固させた。凝固したポリマーを水洗い洗浄後、乾燥して原料ブレンドポリマーを得た。

【0037】得られた原料ブレンドポリマーを150℃の熱プレスで100mm×100mm×2mmのシート状に成形し、これに窒素雰囲気中でガンマ線を合計線量80kGyで照射して架橋を行い、架橋成形体を得た。

【0038】この架橋成形体について、以下の(1)～(3)の各試験及び(4)外観観察を行った。

(1)硬さ試験

架橋成形体について、JIS K6253に準じて硬さ試験を実施した。

(2)引張り試験

架橋成形体について、JIS K6251に準じて引張り試験を実施した。

(3)分散状態観察

液体窒素で架橋成形体を凍結して破断させ、破断面を走査型電子顕微鏡で10000倍の倍率で観察した。走査型電子顕微鏡写真から、分散相の直径をノギスで測定し、各写真について100個の分散相の直径を平均して平均粒径を求めた。

(4)外観観察

架橋成形体を肉眼で観察し、色相が均一なものを外観良好(O)、不均一なものを外観不良(X)とした。

(5)残渣量の測定

架橋成形体を熱示差重量分析装置で、初期サンプル重量を約10mgとし、大気雰囲気中で、30℃から600℃まで10℃/分の割合で温度を上昇させて、ポリマー成分を焼き飛ばして残渣の重量を測定し、残渣の初期重量との比率を求めた。

【0039】(実施例2) 実施例1のふつ素ゴムラテックス①及びふつ素樹脂ラテックス①を用い、固形分重量比をふつ素ゴム/ふつ素樹脂=65/35とした他は、実施例1と同様の操作を行い、架橋成形体を得た。得られた架橋成形体は白色で、全体的に均一な性状であり、外観は

良好であった。また、架橋成形体について同様の試験を行った。

【0040】(実施例3) 実施例1のふつ素ゴムラテックス①及びふつ素樹脂ラテックス①を用い、固形分重量比を、ふつ素ゴム/ふつ素樹脂=50/50とした他は、実施例1と同様の操作を行い、架橋成形体を得た。得られた架橋成形体は白色で、全体的に均一な性状であり、外観は良好であった。また、架橋成形体について同様の試験を行った。

【0041】(実施例4) 実施例1のふつ素樹脂ラテックス①の代わりに、旭硝子製アフロンPTFE AD911(4ふつ化エチレンラテックス、ポリマー濃度60%)を用いた。このアフロンPTFEAD911をふつ素樹脂ラテックス②とする。実施例1のふつ素樹脂ラテックス①とふつ素樹脂ラテックス②を用いて実施例1と同様の操作を行い、架橋成形体を得た。得られた架橋成形体は白色で、全体的に均一な性状であり、外観は良好であった。また、架橋成形体について同様の試験を行った。

【0042】(実施例5) 実施例1のガンマ線の線量を160kGyとした他は、実施例1と同様の操作を行い、架橋成形体を得た。得られた架橋成形体は白色で、全体的に均一な性状であり、外観は良好であった。また、架橋成形体について同様の試験を行った。

【0043】(比較例1) 実施例1のふつ素ゴムラテックス①のみを凝固した他は、実施例1と同様の操作を行い、架橋成形体を得た。得られた架橋成形体は透明で、全体的に均一な性状であり、外観は良好であった。また、架橋成形体について同様の試験を行った。

【0044】(比較例2) 実施例1のふつ素樹脂ラテックス①のみを凝固した他は、実施例1と同様の操作を行い、架橋成形体を得た。得られた架橋成形体は透明で、全体的に均一な性状であり、外観は良好であった。また、架橋成形体について同様の試験を行った。

【0045】(比較例3) 実施例1のふつ素ゴムラテックス①を80℃の10%硫酸500で凝固回収し、水洗い洗浄、乾燥したふつ素ゴムと、ふつ素樹脂ラテックス②を5%塩化カルシウム溶液で凝固し、水洗い洗浄、乾燥したふつ素樹脂とを、固形分重量比でふつ素ゴム/ふつ素樹脂=80/20となるように混合し、これをゴム練りロールを用いて常温で混練してふつ素ゴム組成物の原料ブレンドポリマーを得た。そして、実施例1と同様の操作を行い、架橋成形体を得た。得られた架橋成形体は、肉眼でもふつ素樹脂とふつ素ゴムとが分離していることが確認され、外観が悪かった。また、架橋成形体について同様の試験を行った。

【0046】(比較例4) ポリオール架橋剤としてデュボン製キュラティブ30(ビスフェノールAFとふつ素ゴムのブレンド物)を用いた。これをポリオール架橋剤①とする。架橋促進剤としてデュボン製キュラティブ20(有機ホスホニウム塩とふつ素ゴムのブレンド物)を用い

た。これを架橋促進剤①とする。

【0047】実施例1のふっ素ゴムラテックス①とふっ素樹脂ラテックス①とを、固形分重量比でふっ素ゴム/ふっ素樹脂=80/20にて合計で300g、1 LのPP製容器に投入し、プロベラミキサーを用いて300rpmで30秒間攪拌してブレンドラテックスを得た。次いで、ブレンドラテックス200gを80℃の10%硫酸500gの中に投入して凝固させた。凝固したポリマーを水洗い洗浄後、乾燥して原料ブレンドポリマーを得た。

【0048】得られた原料ブレンドポリマー100重量部 10 に対し、ポリオール架橋剤①を1.5重量部、架橋促進剤①を4重量部、受酸剤として酸化マグネシウムを5重量を用い、これらをゴム練りロールで混練し、200℃で10分間の条件で熱プレスで100mm×100mm×2mmのシート状に *

*一次架橋成形を行い、さらにギアオープン中で200℃×20hの条件で二次架橋を施し、架橋成形体を得た。得られた架橋成形体は白色で、全体的に均一な性状であり、外観は良好であった。また、架橋成形体について実施例1と同様の試験を行った。

【0049】(比較例5)受酸剤である酸化マグネシウムを用いなかった他は、比較例4と同様の方法で架橋成形体を得た。得られた架橋成形体は成形時の膨れが多く、外観が良好なシート状成形体を得られなかった。よって、実施例1の残渣量の測定のみを行った。

【0050】各実施例及び各比較例の架橋成形体の試験結果を、表1および表2にまとめて示す。

【0051】

【表1】

表 1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
配合 ^{*1}	ふっ素ゴムラテックス① ^{*2}	80	65	50	65
	ふっ素樹脂ラテックス② ^{*3}	20	35	50	
	ふっ素樹脂ラテックス③ ^{*4}			20	20
ブレンド方法	ラテックスブレンド	ラテックスブレンド	ラテックスブレンド	ラテックスブレンド	ラテックスブレンド
架橋方法	γ線照射	γ線照射	γ線照射	γ線照射	γ線照射
ガンマ線照射量(kGy)	80	80	80	80	80
JIS硬さタイプA	58	71	79	76	68
引張り強さ(MPa)	11.6	12.5	13.9	13.3	12.1
100%引張り応力(MPa)	0.7	0.6	1.3	1.3	1.3
切断時伸び(%)	615	569	596	670	464
分散相の平均粒径(μm)	0.3	0.3	0.3	0.15	0.3
外観	○	○	○	○	○
残渣量の測定(%)	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満

*1 ラテックスを固形分換算した配合比率(単位 100%)を示した。

*2 アウジモント社製テクノフロン TN ラテックス(4ふっ化エチレン-6ふっ化プロピレン-ふっ化ビニリデン共重合体ラテックス、ポリマー濃度 70%、ポリマー比重 1.86)

*3 住友スリーエム製 THV340C(4ふっ化エチレン-6ふっ化プロピレン-ふっ化ビニリデン共重合体、ポリマー濃度 50%、ポリマー比重 1.97)。

*4 旭硝子製アフロン PTFE AD911(4ふっ化エチレンラテックス、ポリマー濃度 60%)。

【0052】

【表2】

表 2

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
配合 ^{*1}					
ふっ素ゴムラテックス① ^{*2}	100		80	80	80
ふっ素樹脂ラテックス① ^{*3}		100	20	20	20
ふっ素樹脂ラテックス② ^{*4}					
ポリオール架橋剤① ^{*5}				1.5	1.5
架橋促進剤① ^{*6}				4	4
酸化マグネシウム				6	
ブレンド方法	—	—	固形ゴムと 固形樹脂 原料のブレンド	—	—
架橋方法	γ線照射	γ線照射	γ線照射	ポリオール	ポリオール
ガンマ線照射量(kGy)	80	80	80	80	80
JIS 硬さタイプA	41	96	73	73	膨れが多く シートが得 られず。
引張り強さ(MPa)	9.0	7.6	4.3	11.0	
100%引張り応力(MPa)	0.7	5.7	2.1	1.1	
切断時伸び(%)	670	410	618	590	
分散相の平均粒径(μm)	—	—	—	0.3	
外観	○	○	×	○	
残渣量の測定(%)	1未満	1未満	1未満	15.0	1未満

*1 ラテックスを固形分換算した配合比率(単位 100%)を示した。

*2 アウジモント社製テクノフロン TN ラテックス(4 ふっ化エチレン-6 ふっ化プロピレン-ふっ化ビニリデン共重合体ラテックス、ポリマー濃度 70%、ポリマー比重 1.86)

*3 住友スリーエム製 THV340C(4 ふっ化エチレン-6 ふっ化プロピレン-ふっ化ビニリデン共重合体、ポリマー濃度 60%、ポリマー比重 1.97)。

*4 旭硝子製アフロン PTFE AD911(4 ふっ化エチレンラテックス、ポリマー濃度 60%)。

*5 デュボン製キュラティブ 30(ビスフェノール AF とふっ素ゴムのブレンド物)

*6 デュボン製キュラティブ 20(有機ホスホニウム塩とふっ素ゴムのブレンド物)

【0053】表1および表2に示すように、ふっ素ゴムとふっ素樹脂とをそれぞれラテックスの状態で本発明の範囲内の配合比率でブレンドし、電離放射線架橋することにより、硬さタイプAで45～95の適度な硬さを有し、加熱残渣の少ないふっ素ゴム架橋成形体が得られる。また、ふっ素ゴムのみの架橋成形体及びふっ素樹脂のみの架橋成形体と比較して、引張り強さなどの物性が良好である。固形ゴムと固形樹脂原料のブレンドによって得られた比較例3は本発明のふっ素ゴム架橋成形体と比較して外観が悪く、引張り強さが低い。受酸剤である酸化マグネシウムを用いて、ポリアミンで架橋した比較例4は残渣が多く、ウェハー汚染の原因となる成分を多く含んでいる。受酸剤を用いずにポリアミンで架橋して比較例5は成形時の膨れが多く、外観が良好なシート状架橋成形体を得られない。

【0054】

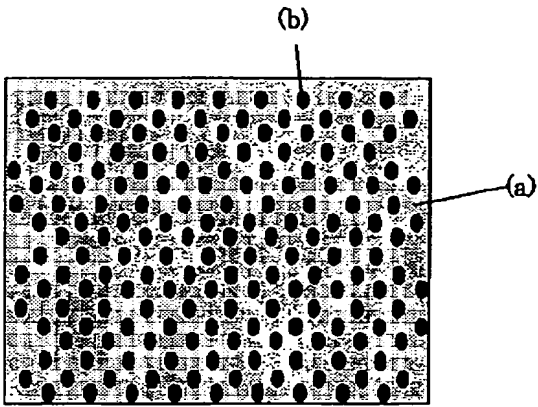
【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、ふっ素ゴムのラテックスとふっ素樹脂のラテックスとを混合し、電離放射線架橋させることにより、平均粒径1 μm以下のふっ素樹脂粒状物がふっ素ゴム中に均一に分散し、適度の硬さを有するふっ素ゴム架橋成形体を得られる。また、このふっ素ゴム架橋成形体は、色相が白色であり、外部汚染の原因となる金属塩や金属酸化物を含まないため、特に半導体製造用途において好適に使用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】ふっ素ゴム架橋成形体において、ふっ素ゴムとふっ素樹脂との配合比率が本発明の範囲内にある場合のミクロ構造を模式的に示した図である。

【図2】ふっ素ゴム架橋成形体において、ふっ素樹脂の配合比率が本発明の範囲よりも大きい場合のミクロ構造を模式的に示した図である。

【図 1】



【図 2】

